

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2002 EPO. All rts. reserv.

12334189

Basic Patent (No,Kind,Date): EP 651431 A2 19950503 <No. of Patents: 015>

METHOD OF CRYSTALLIZING A SILICONE LAYER AND SEMICONDUCTOR DEVICES OBTAINED BY USING THE METHOD. (English; French; German)

Patent Assignee: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (JP)

Author (Inventor): OHTANI HISASHI (JP); MIYANAGA AKIHARU (JP); FUKUNAGA TAKESHI (JP); ZHANG HONGYONG (JP)

Designated States : (National) DE; FR; GB; NL

IPC: \*H01L-021/20;

CA Abstract No: \*123(06)072390H; 123(06)072390H

Derwent WPI Acc No: \*C 95-163736; C 95-163736

Language of Document: English

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
CN 1110004	A	19951011	CN 94112820	A	19941028
CN 1238553	A	19991215	CN 99106954	A	19990528
CN 1054943	B	20000726	CN 94112820	A	19941028
EP 651431	A2	19950503	EP 94307986	A	19941031 (BASIC)
EP 1158580	A2	20011128	EP 2001116025	A	19941031
EP 651431	A3	19950607	EP 94307986	A	19941031
JP 7130652	A2	19950519	JP 93294633	A	19931029
JP 7135174	A2	19950523	JP 93303436	A	19931109
JP 7183540	A2	19950721	JP 94162705	A	19940620
JP 2000068204	A2	20000303	JP 99233210	A	19990819
JP 3193358	B2	20010730	JP 99233210	A	19990819
KR 273833	B1	20001115	KR 200013018	A	20000315
US 5643826	A	19970701	US 329644	A	19941025
US 5923962	A	19990713	US 430623	A	19950428
US 6285042	BA	20010904	US 928514	A	19970912

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 93294633 A 19931029  
JP 94162705 A 19940620  
JP 93307206 A 19931112  
JP 93303436 A 19931109  
EP 94307986 A3 19941031  
JP 99233210 A 19990819  
KR 200013018 A 20000315  
KR 9428037 A3 19941029  
US 430623 A 19950428  
US 329644 A2 19941025  
US 928514 A 19970912  
US 483047 B1 19950607  
US 329644 A3 19941025

BEST AVAILABLE COPY

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04890940      \*\*Image available\*\*

SEMICONDUCTOR DEVICE AND MANUFACTURE THEREOF

PUB. NO.:      07-183540 [JP 7183540 A]

PUBLISHED:      July 21, 1995 (19950721)

INVENTOR(s):   OTANI HISASHI

                 FUKUNAGA KENJI

                 MIYANAGA SHOJI

                 CHIYOU KOUYUU

APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.:      06-162705 [JP 94162705]

FILED:           June 20, 1994 (19940620)

INTL CLASS:    [6] H01L-029/786; H01L-021/336; H01L-021/20; H01L-021/26;  
                 H01L-021/268; H01L-027/12

JAPIO CLASS:   42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 14.1 (ORGANIC  
                 CHEMISTRY -- Organic Compounds)

JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS); R004 (PLASMA); R096 (ELECTRONIC MATERIALS  
-- Glass Conductors)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To previously control a solution which accelerates the crystallization of a silicon film in element concentration so as to improve the silicon film in crystallinity and to lessen the solution in element content by a method wherein an amorphous silicon film is made to retain the solution and thermally treated to form an active region.

CONSTITUTION: An amorphous silicon film 12 is formed on a glass substrate 11. After a hydrofluoric acid treatment, an oxide film 13 is formed on the silicon film 12. Then, nickel is added to an acetate solution, wherein nickel is 100ppm in concentration. 2ml of the acetate solution is made to drip on the surface of the oxide film 13 on the amorphous silicon film 12, the substrate 11 is left to stand for five minutes keeping the oxide film 13 in this state, and the oxide film 13 is spin-dried up by a spinner 15. By this setup, a nickel-containing acetate solution film 14 can be formed. Thereafter, the substrate 11 is kept in this state for five minutes and then thermally treated in a nitrogen atmosphere at a temperature of 550 deg.C for four hours in a heating oven to obtain a crystalline silicon thin film 12.

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-183540

(43)公開日 平成7年(1995)7月21日

(51)IntCl <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 29/786				
21/336				
21/20		8418-4M		
		9056-4M	H 0 1 L 29/ 78	3 1 1 Y
			21/ 26	L

審査請求 未請求 請求項の数22 F D (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-162705

(22)出願日 平成6年(1994)6月20日

(31)優先権主張番号 特願平5-307206

(32)優先日 平5(1993)11月12日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所  
神奈川県厚木市長谷398番地

(72)発明者 大谷 久

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(72)発明者 福永 健司

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(72)発明者 宮永 昭治

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

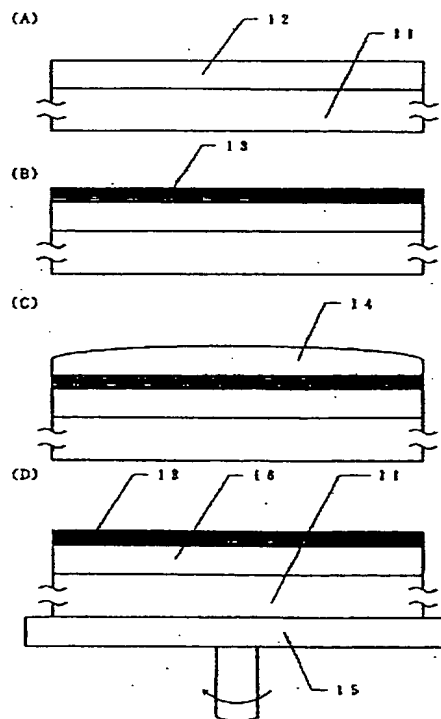
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 半導体装置およびその作製方法

## (57)【要約】

【目的】 結晶化を助長する触媒元素を用いて、550℃程度、4時間程度の加熱処理で結晶性珪素を得る方法において、触媒元素の導入量を精密に制御する。

【構成】 ガラス基板11上に形成された非晶質珪素膜12上に極薄の酸化膜13を形成し、ニッケル等の触媒元素を10～200ppm(要調整)添加した酢酸塩溶液等の水溶液14を滴下する。この状態で所定の時間保持し、スピナー15を用いてスピンドライを行なう。そして、550℃、4時間の加熱処理を行なうことにより、結晶性珪素膜を得る。上記構成において、溶液中の触媒元素の濃度を調整することで、完成した結晶性珪素膜における触媒元素の濃度を精密に制御することができる。そしてこの結晶性珪素膜を用いることで、高い特性を有する半導体装置を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性を有する珪素膜を利用して活性領域が絶縁表面を有する基板上に構成された半導体装置であって、

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して該珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を溶媒に解かして保持させ、加熱処理を施すことにより形成されたものであることを特徴とする半導体装置。

【請求項2】 結晶性を有する珪素膜を利用して活性領域が絶縁表面を有する基板上に構成された半導体装置であって、

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して該珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含む化合物を保持させ、加熱処理を施すことにより形成されたものであることを特徴とする半導体装置。

【請求項3】 請求項1または請求項2において、触媒元素として、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、Pd、Sn、Pd、P、As、Sbから選ばれた一種または複数種類の元素が用いられたことを特徴とする半導体装置。

【請求項4】 請求項1または請求項2において、触媒元素として、VIII族、IIb族、IVb族、Vb族元素から選ばれた一種または複数種類の元素が用いられたことを特徴とする半導体装置。

【請求項5】 請求項1または請求項2において、活性領域に形成された半導体装置は、薄膜トランジスタまたはダイオードまたは光センサーであることを特徴とする半導体装置。

【請求項6】 請求項1または請求項2において、前記活性層領域中における触媒元素の濃度が、 $1 \times 10^{16} \text{atoms cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{atoms cm}^{-3}$ であることを特徴とする半導体装置。

【請求項7】 請求項1または請求項2において、活性領域はPI、PN、NIで示される接合を少なくとも一つ有することを特徴とする半導体装置。

【請求項8】 非晶質珪素膜に接して該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物を保持させ、前記非晶質珪素膜に前記触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物が接した状態において、加熱処理を施し、前記非晶質珪素膜を結晶化させることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項9】 非晶質珪素膜上に該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体を溶解あるいは分散させた溶液を塗布する工程と、  
前記非晶質珪素膜を加熱処理することにより結晶化させる工程と、  
を有する半導体装置作製方法。

【請求項10】 請求項8または請求項9において、触媒元素として、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、Pd、Sn、Pd、P、As、Sbか

ら選ばれた一種または複数種類の元素が用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項11】 請求項8または請求項9において、触媒元素として、VIII族、IIb族、IVb族、Vb族元素から選ばれた一種または複数種類の元素が用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項12】 非晶質珪素膜上に該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含む化合物を極性溶媒に溶解あるいは分散させた溶液を塗布する工程と、  
前記非晶質珪素膜を加熱処理することにより結晶化させる工程と、  
を有する半導体装置作製方法。

【請求項13】 請求項12において、極性溶媒として、水、アルコール、酸、アンモニア水から選ばれた1つまたは複数が用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項14】 請求項12において、触媒元素としてニッケルを用い、該ニッケルはニッケル化合物として用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項15】 請求項14において、ニッケル化合物として、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、蔞酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、沃化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、蟻酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトネート、4-シクロヘキシル蔞酸ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケルから選ばれた少なくとも1種類が用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項16】 非晶質珪素膜上に該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含む化合物を無極性溶媒に溶解あるいは分散させた溶液を塗布する工程と、  
前記非晶質珪素膜を加熱処理することにより結晶化させる工程と、  
を有する半導体装置作製方法。

【請求項17】 請求項16において、無極性溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム、エーテルから選ばれた少なくとも一つが用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項18】 請求項16において、触媒元素としてニッケルを用い、該ニッケルはニッケル化合物として用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項19】 請求項18において、ニッケル化合物としてニッケルアセチルアセトネート、4-シクロヘキシル蔞酸ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、2-エチルヘキサン酸ニッケルから選ばれた少なくとも1種類が用いられることを特徴とする半導体装置作製方法。

【請求項20】 非晶質珪素膜上に該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体を溶解あるいは分散させた溶液に界面活性剤を混合し塗布する工程と、  
前記非晶質珪素膜を加熱処理することにより結晶化させる工程と、  
を有する半導体装置作製方法。

【請求項21】結晶性を有する珪素膜を利用して活性領域が絶縁表面を有する基板上に構成された半導体装置であって、

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して該珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を溶媒に解かして選択的に保持させ、加熱処理を施すことにより前記保持させた領域からその周辺領域へと結晶成長が行われたものであることを特徴とする半導体装置。

【請求項22】結晶性を有する珪素膜を利用して活性領域が絶縁表面を有する基板上に構成された半導体装置であって、

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して該珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含む化合物を選択的に保持させ、加熱処理を施すことにより前記保持させた領域からその周辺領域へと結晶成長が行われたものであることを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は結晶性を有する半導体を用いた半導体装置およびその作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】薄膜半導体を用いた薄膜トランジスタ（以下TFT等）が知られている。このTFTは、基板上に薄膜半導体を形成し、この薄膜半導体を用いて構成されるものである。このTFTは、各種集積回路に利用されているが、特に電気光学装置特にアクティブマトリックス型の液晶表示装置の各画素の設けられたスイッチング素子、周辺回路部分に形成されるドライバー素子として注目されている。

【0003】TFTに利用される薄膜半導体としては、非晶質珪素膜を用いることが簡便であるが、その電気的特性が低いという問題がある。TFTの特性向上を得るためには、結晶性を有するシリコン薄膜を利用する。結晶性を有するシリコン膜は、多結晶シリコン、ポリシリコン、微結晶シリコン等と称されている。この結晶性を有するシリコン膜を得るためには、まず非晶質珪素膜を形成し、しかる後に加熱によって結晶化されればよい。

【0004】しかしながら、加熱による結晶化は、加熱温度が600℃以上の温度で10時間以上の時間を掛けることが必要であり、基板としてガラス基板を用いることが困難であるという問題がある。例えばアクティブ型の液晶表示装置に用いられるコーニング7059ガラスはガラス歪点が593℃であり、基板の大面積化を考慮した場合、600℃以上の加熱には問題がある。

【0005】【発明の背景】本発明者らの研究によれば、非晶質珪素膜の表面にニッケルやパラジウム、さらには鉛等の元素を微量に堆積させ、しかる後に加熱することで、550℃、4時間程度の処理時間で結晶化を行なえることが判明している。

【0006】上記のような微量な元素（結晶化を助長する触媒元素）を導入するには、プラズマ処理や蒸着、さらにはイオン注入を利用すればよい。プラズマ処理とは、平行平板型あるいは陽光柱型のプラズマCVD装置において、電極として触媒元素を含んだ材料を用い、窒素または水素等の雰囲気中でプラズマを生じさせることによって非晶質珪素膜に触媒元素の添加を行なう方法である。

【0007】しかしながら、上記のような元素が半導体中に多量に存在していることは、これら半導体を用いた装置の信頼性や電氣的安定性を阻害するものであり好ましいことではない。

【0008】即ち、上記のニッケル等の結晶化を助長する元素（触媒元素）は、非晶質珪素を結晶化させる際には必要であるが、結晶化した珪素中には極力含まれないようにすることが望ましい。この目的を達成するには、触媒元素として結晶性珪素中で不活性な傾向が強いものを選ぶと同時に、結晶化に必要な触媒元素の量を極力少なくし、最低限の量で結晶化を行なう必要がある。そしてそのためには、上記触媒元素の添加量を精密に制御して導入する必要がある。

【0009】また、ニッケルを触媒元素とした場合、非晶質珪素膜を成膜し、ニッケル添加をプラズマ処理法によって行ない結晶性珪素膜を作製し、その結晶化過程等を詳細に検討したところ以下の事項が判明した。

（1）プラズマ処理によってニッケルを非晶質珪素膜上に導入した場合、熱処理を行なう以前に既に、ニッケルは非晶質珪素膜中のかなりの深さの部分まで侵入している。

（2）結晶の初期核発生は、ニッケルを導入した表面から発生している。

（3）蒸着法でニッケルを非晶質珪素膜上に成膜した場合であっても、プラズマ処理を行なった場合と同様に結晶化が起こる。

【0010】上記事項から、プラズマ処理によって導入されたニッケルが全て効果的に機能していないということが結論される。即ち、多量のニッケルが導入されても十分に機能していないニッケルが存在していると考えられる。このことから、ニッケルと珪素が接している点

（面）が低温結晶化の際に機能していると考えられる。そして、可能な限りニッケルは微細に原子状に分散していることが必要であることが結論される。即ち、「必要なのは非晶質珪素膜の表面近傍に低温結晶化が可能な範囲内で可能な限り低濃度のニッケルが原子状で分散して導入されればよい」ということが結論される。

【0011】非晶質珪素膜の表面近傍のみに極微量のニッケルを導入する方法、言い換えるならば、非晶質珪素膜の表面近傍のみ結晶化を助長する触媒元素を極微量導入する方法としては、蒸着法を挙げることができるが、蒸着法は制御性が悪く、触媒元素の導入量を厳密に制御

することが困難であるという問題がある。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、触媒元素を用いた600℃以下の熱処理による結晶性を有する薄膜珪素半導体の作製において、

(1) 触媒元素の量を制御して導入し、その量を最小限の量とする。

(2) 生産性の高い方法とする。

といった要求を満たすことを目的とする。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を満足するために以下の手段を用いて結晶性を有した珪素膜を得る。非晶質珪素膜に接して該非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物を保持させ、前記非晶質珪素膜に前記触媒元素単体または前記触媒元素を含む化合物が接した状態において、加熱処理を施し、前記非晶質珪素膜を結晶化させる。

【0014】具体的には、触媒元素を含む溶液を非晶質珪素膜表面に塗布し、触媒元素の導入を行なうことによって、上記構成は実現される。特に本発明においては、非晶質珪素膜の表面に接して触媒元素が導入されることが特徴である。このことは、触媒元素の量を制御する上で極めて重要である。

【0015】さらにこの結晶性珪素膜を用いて半導体装置のPN、PI、NIその他の電氣的接合を少なくとも1つ有する活性領域を構成することと特徴とする。半導体装置としては、薄膜トランジスタ(TFT)、ダイオード、光センサを用いることができる。

【0016】本発明の構成を採用することによって以下に示すような基本的な有意性を得ることができる。

(a) 溶液中における触媒元素濃度は、予め厳密に制御し結晶性をより高めかつその元素の量をより少なくすることが可能である。

(b) 溶液と非晶質珪素膜の表面とが接触していれば、触媒元素の非晶質珪素への導入量は、溶液中における触媒元素の濃度によって決まる。

(c) 非晶質珪素膜の表面に吸着する触媒元素が主に結晶化に寄与することとなるので、必要最小限度の濃度で触媒元素を導入できる。

【0017】非晶質珪素膜上に結晶化を助長する元素を含有させた溶液を塗布する方法としては、溶液として水溶液、有機溶媒溶液等を用いることができる。ここで含有とは、化合物として含ませるという意味と、単に分散させることにより含ませるという意味との両方を含む。

【0018】触媒元素を含む溶媒としては、極性溶媒である水、アルコール、酸、アンモニアから選ばれたものを用いることができる。

【0019】触媒としてニッケルを用い、このニッケルを極性溶媒に含ませる場合、ニッケルはニッケル化合物として導入される。このニッケル化合物としては、代表

的には臭化ニッケル、酢酸ニッケル、蔞酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、沃化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、蟻酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトネート、4-シクロヘキシル酪酸ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケルから選ばれたものが用いられる。

【0020】また触媒元素を含む溶媒として、無極性溶媒であるベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム、エーテルから選ばれたものを用いることができる。

【0021】この場合はニッケルはニッケル化合物として導入される。このニッケル化合物としては代表的には、ニッケルアセチルアセトネート、2-エチルヘキサン酸ニッケルから選ばれたものを用いることができる。

【0022】また触媒元素を含有させた溶液に界面活性剤を添加することもある。これは、被塗布面に対する密着性を高め吸着性を制御するためである。この界面活性剤は予め被塗布面上に塗布するのでもよい。

【0023】触媒元素としてニッケル単体を用いる場合には、酸に溶かして溶液とする必要がある。

【0024】以上述べたのは、触媒元素であるニッケルが完全に溶解した溶液を用いる例であるが、ニッケルが完全に溶解していなくとも、ニッケル単体あるいはニッケルの化合物からなる粉末が分散媒中に均一に分散したエマルジョンの如き材料を用いてもよい。なおこれらのことは、触媒元素としてニッケル以外の材料を用いた場合であっても同様である。

【0025】結晶化を助長する触媒元素としてニッケルを用い、このニッケルを含有させる溶液溶媒として水の如き極性溶媒を用いた場合において、非晶質珪素膜にこれら溶液を直接塗布すると、溶液が弾かれてしまうことがある。この場合は、100Å以下の薄い酸化膜をまず形成し、その上に触媒元素を含有させた溶液を塗布することで、均一に溶液を塗布することができる。また、界面活性剤の如き材料を溶液中に添加する方法により濡れを改善する方法も有効である。また、薄い酸化膜を形成したのち、ラビング処理をおこなって、酸化膜に一定の間隔、幅、方向で凹凸を形成してもよい。このような凹凸は溶媒の浸透をより一層、促進せしめ、結晶粒の大きさを平均化し、結晶粒の方向を揃える上で効果的である。また、このように方向性を持たせた結晶性珪素膜を適切な方向に電流が流れるように半導体素子を形成すると、素子の特性のバラツキを抑制する上で効果的であった。

【0026】また、溶液として2-エチルヘキサン酸ニッケルのトルエン溶液の如き無極性溶媒を用いることで、非晶質珪素膜表面に直接塗布することができる。この場合にはレジスト塗布の際に使用されている密着剤の如き材料を予め塗布することは有効である。しかし塗布量が多過ぎる場合には逆に非晶質珪素中への触媒元素の

添加を妨害してしまうために注意が必要である。

【0027】溶液に含ませる触媒元素の量は、その溶液の種類にも依存するが、概略の傾向としてはニッケル量として溶液に対して200ppm~1ppm、好ましくは50ppm~1ppm(重量換算)とすることが望ましい。これは、結晶化終了後における膜中のニッケル濃度や耐フッ酸性に鑑みて決められる値である。

【0028】また、触媒元素を含んだ溶液を選択的に塗布することにより、結晶成長を選択的に行なうことができる。特にこの場合、溶液が塗布されなかった領域に向かって、溶液が塗布された領域から珪素膜の面に概略平行な方向に結晶成長を行なうことができる。この珪素膜の面に概略平行な方向に結晶成長が行なわれた領域を本明細書中においては横方向に結晶成長した領域ということとする。

【0029】またこの横方向に結晶成長が行なわれた領域は、触媒元素の濃度が低いことが確かめられている。半導体装置の活性層領域として、結晶性珪素膜を利用することは有用であるが、活性層領域中における不純物の濃度は一般に低い方が好ましい。従って、上記横方向に結晶成長が行なわれた領域を用いて半導体装置の活性層領域を形成することはデバイス作製上有用である。

【0030】本発明においては、触媒元素としてニッケルを用いた場合に最も顕著な効果を得ることができるが、その他利用できる触媒元素の種類としては、好ましくはNi、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、Pb、Sb、P、As、Sbを利用することができる。また、VIII族元素、IIIb、IVb、Vb元素から選ばれた一種または複数種類の元素を利用することもできる。

【0031】また、触媒元素の導入方法は、水溶液やアルコール等の溶液を用いることに限定されるものではなく、触媒元素を含んだ物質を広く用いることができる。例えば、触媒元素を含んだ金属化合物や酸化物を用いることができる。

【0032】

【実施例】

【実施例1】

【0033】本実施例では、結晶化を助長する触媒元素を水溶液に含有させて、非晶質珪素膜上に塗布し、しかる後に加熱により結晶化させる例である。

【0034】まず図1を用いて、触媒元素(ここではニッケルを用いる)を導入するところまでを説明する。本実施例においては、基板としてコーニング7059ガラスを用いる。またその大きさは100mm×100mmとする。

【0035】まず、非晶質珪素膜をプラズマCVD法やLPCVD法によってアモルファス状のシリコン膜を100~1500Å形成する。ここでは、プラズマCVD法によって非晶質珪素膜12を1000Åの厚さに成膜

する。(図1(A))

【0036】そして、汚れ及び自然酸化膜を取り除くためにフッ酸処理を行い、その後酸化膜13を10~50Åに成膜する。汚れが無視できる場合には、この工程を省略しても良いことは言うまでもなく、酸化膜13の代わりに自然酸化膜をそのまま用いれば良い。なお、この酸化膜13は極薄のため正確な膜厚は不明であるが、20Å程度であると考えられる。ここでは酸素雰囲気中でのUV光の照射により酸化膜13を成膜する。成膜条件は、酸素雰囲気中においてUVを5分間照射することによって行なった。この酸化膜13の成膜方法としては、熱酸化法を用いるのもよい。また過酸化水素による処理によるものでもよい。

【0037】この酸化膜13は、後のニッケルを含んだ酢酸塩溶液を塗布する工程で、非晶質珪素膜の表面全体に酢酸塩溶液を行き渡らせるため、即ち濡れ性の改善の為のものである。例えば、非晶質珪素膜の表面に直接酢酸塩溶液を塗布した場合、非晶質珪素が酢酸塩溶液を弾いてしまうので、非晶質珪素膜の表面全体にニッケルを導入することができない。即ち、均一な結晶化を行うことができない。

【0038】つぎに、酢酸塩溶液中にニッケルを添加した酢酸塩溶液を作る。ニッケルの濃度は100ppmとする。そしてこの酢酸塩溶液を非晶質珪素膜12上の酸化膜13の表面に2ml滴下し、この状態を5分間保持する。そしてスピナーを用いてスピンドライ(2000rpm、60秒)を行う。(図1(C)、(D))

【0039】酢酸溶液中におけるニッケルの濃度は、1ppm以上好ましくは10ppm以上であれば実用になる。また、溶液として2-エチルヘキサン酸ニッケルのトルエン溶液の如き無極性溶媒を用いる場合、酸化膜13は不要であり、直接非晶質珪素膜上に触媒元素を導入することができる。

【0040】このニッケル溶液の塗布工程を、1回~複数回行なうことにより、スピンドライ後の非晶質珪素膜12の表面に数Å~数百Åの平均の膜厚を有するニッケルを含む層を形成することができる。この場合、この層のニッケルがその後の加熱工程において、非晶質珪素膜に拡散し、結晶化を助長する触媒として作用する。なお、この層というのは、完全な膜になっているとは限らない。

【0041】上記溶液の塗布の後、5分間その状態を保持させる。この保持させる時間によっても、最終的に珪素膜12中に含まれるニッケルの濃度を制御することができるが、最も大きな制御因子は溶液の濃度である。

【0042】そして、加熱炉において、窒素雰囲気中において550度、4時間の加熱処理を行う。この結果、基板11上に形成された結晶性を有する珪素薄膜12を得ることができる。

【0043】上記の加熱処理は450度以上の温度で行

うことができるが、温度が低いと加熱時間を長くしなければならず、生産効率が低下する。また、550度以上とすると基板として用いるガラス基板の耐熱性の問題が表面化してしまう。

【0044】本実施例においては、非晶質珪素膜上に触媒元素を導入する方法を示したが、非晶質珪素膜下に触媒元素を導入する方法を採用してもよい。この場合は、非晶質珪素膜の成膜前に触媒元素を含有した溶液を用いて、下地膜上に触媒元素を導入すればよい。

【0045】〔実施例2〕本実施例は、実施例1に示す作製方法において、1200Åの酸化珪素膜を選択的に設け、この酸化珪素膜をマスクとして選択的にニッケルを導入する例である。

【0046】図2に本実施例における作製工程の概略を示す。まず、ガラス基板（コーニング7059、10cm角）上にマスクとなる酸化珪素膜21を1000Å以上、ここでは1200Åの厚さに成膜する。この酸化珪素膜21の膜厚については、発明者等の実験によると500Åでも問題がないことを確認しており、膜質が緻密であれば更に薄くても良いと思われる。

【0047】そして通常のフォトリソパターニング工程によって、必要とするパターンに酸化珪素膜21をパターニングする。そして、酸素雰囲気中における紫外線の照射で薄い酸化珪素膜20を成膜する。この酸化珪素膜20の作製は、酸素雰囲気中でUV光を5分間照射することによって行なわれる。なおこの酸化珪素膜20の厚さは20～50Å程度と考えられる（図2（A））。尚、この濡れ性を改善するための酸化珪素膜については、溶液とパターンのサイズが合致した場合には、マスクの酸化珪素膜の親水性のみによっても丁度よく添加される場合がある。しかしながらこのような例は特殊であり、一般的には酸化珪素膜20を使用したほうが安全である。

【0048】この状態において、実施例1と同様に100ppmのニッケルを含有した酢酸塩溶液を5ml滴下（10cm角基板の場合）する。またこの際、スピナーで50rpmで10秒のスピンコートを行い、基板表面全体に均一な水膜を形成させる。さらにこの状態で、5分間保持した後スピナーを用いて2000rpm、60秒のスピンドライを行う。なおこの保持は、スピナー上において0～150rpmの回転をさせながら行なってもよい。（図2（B））

【0049】そして550度（酸素雰囲気）、4時間の加熱処理を施すことにより、非晶質珪素膜12の結晶化を行う。この際、ニッケルが導入された部分22の領域から23で示されるように、ニッケルが導入されなかった領域へと横方向に結晶成長が行われる。図2（C）において、24がニッケルが直接導入され結晶化が行われた領域であり、25が横方向に結晶化が行われた領域である。なお25の領域は、概略（111）軸方向に結晶成長が行われていることが確認されている。

【0050】本実施例において、溶液濃度、保持時間を変化させることにより、ニッケルが直接導入された領域におけるニッケルの濃度を $1 \times 10^{16} \text{atoms cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{atoms cm}^{-3}$ の範囲で制御可能であり、同様に横成長領域の濃度をそれ以下に制御することが可能である。

【0051】本実施例で示したような方法によって形成された結晶珪素膜は、耐フッ酸性が良好であるという特徴がある。本発明者らによる知見によれば、ニッケルをプラズマ処理で導入し、結晶化させた結晶性珪素膜は、耐フッ酸性が低い。

【0052】例えば、結晶性珪素膜上にゲート絶縁膜や層間絶縁膜として機能する酸化珪素膜を形成し、しかる後に電極の形成のために穴開け工程を経て、電極を形成をする作業が必要とされる場合がある。このような場合、酸化珪素膜をバッファフッ酸によって除去する工程が普通採用される。しかしながら、結晶性珪素膜の耐フッ酸性が低い場合、酸化珪素膜のみを取り除くことは困難であり、結晶性珪素膜をもエッチングしてしまうという問題がある。

【0053】しかしながら、結晶性珪素膜が耐フッ酸性を有している場合、酸化珪素膜と結晶性珪素膜のエンチングレートの違い（選択比）を大きくとることができるので、酸化珪素膜のみを選択的の除去でき、作製工程上極めて有意なものとなる。

【0054】以上述べたように、横方向に結晶が成長した領域は触媒元素の濃度が小さく、しかも結晶性が良好であるので、この領域を半導体装置の活性領域として用いることは有用である。例えば、薄膜トランジスタのチャネル形成領域として利用することは極めて有用である。

【0055】〔実施例3〕本実施例は、触媒元素であるニッケルを非水溶液であるアルコールに含有させ、非晶質珪素膜上に塗布する例である。本実施例では、ニッケルの化合物としてニッケルアセチルアセトネートを用い、該化合物をアルコールに含有させる。ニッケルの濃度は必要とする濃度になるようにすればよい。

【0056】後の工程は、実施例1または実施例2に示したのと同様である。また、このニッケルを含有したアルコール溶液は、非晶質珪素膜下に塗布するのでもよい。この場合、非晶質珪素膜の形成前にこの溶液をスピナーを用いて塗布すればよい。またアルコールを用いた場合、非晶質珪素膜上に直接塗布することが可能である。

【0057】以下具体的な条件を説明する。まず、ニッケル化合物として、ニッケルアセチルアセトネートを用意する。この物質は、アルコールに可溶であり、分解温度が低いので、結晶化工程における加熱の際に容易に分解させることができる。

【0058】また、アルコールとしてはエタノールを用



いる。まずエタノールに前記のニッケルアセチルアセトネートをニッケルの量に換算して100ppmになるように調整し、ニッケルを含有した溶液を作製する。

【0059】そしてこの溶液を非晶質珪素膜上に塗布する。なお、非晶質珪素膜は、酸化珪素の下地膜(2000Å厚)が形成された100mm角のガラス基板上に1000Åの厚さでプラズマCVD法で形成したものである。

【0060】上記非晶質珪素膜上への溶液の塗布は、実施例1や実施例2の水溶液を用いた場合より、少なくともすむ。これは、アルコールの接触角が水のそれよりも小さいことに起因する。ここでは、100mm角の面積に対し、2mlの滴下とする。

【0061】そして、この状態で5分間保持する。その後、スピナーを用い乾燥を行う。この際、スピナーは1500rpmで1分間回転させる。この後は、550℃、4時間の加熱を行ない結晶化を行う。こうして結晶性を有する珪素膜を得る。

【0062】〔実施例4〕本実施例は、触媒元素であるニッケル単体を酸に溶かし、このニッケル単体が溶けた酸を非晶質珪素膜上に塗布する例である。

【0063】本実施例においては、酸として0.1mol/lの硝酸を用いる。この硝酸の中にニッケルの濃度が50ppmとなるように、ニッケルの粉末を溶かし、これを溶液として用いる。この後の工程は、実施例1の場合と同様である。

【0064】〔実施例5〕本実施例は、本発明の方法を利用して作製した結晶性珪素膜を用いて、アクティブマトリックス型の液晶表示装置の各画素部分に設けられるTFTを作製する例を示す。なお、TFTの応用範囲としては、液晶表示装置のみではなく、一般に言われる薄膜集積回路に利用できることはいうまでもない。

【0065】図3に本実施例の作製工程の概要を示す。まずガラス基板上に下地の酸化珪素膜(図示せず)を2000Åの厚さに成膜する。この酸化珪素膜は、ガラス基板からの不純物の拡散を防ぐために設けられる。

【0066】そして、非晶質珪素膜を実施例1と同様な方法で1000Åの厚さに成膜する。そして、自然酸化膜を取り除くためのフッ酸処理の後、薄い酸化膜20を20Å程度の厚さに酸素雰囲気でのUV光の照射によって成膜する。

【0067】そして10ppmのニッケルを含有した酢酸塩溶液を塗布し、5分間保持し、スピナーを用いてスピンドライを行う。その後バッファフッ酸によって酸化珪素膜20と21を取り除き、550度、4時間の加熱によって、珪素膜100を結晶化させる。(ここまでは実施例1に示した作製方法と同じ)

【0068】このニッケルを導入する工程は、実施例3または実施例4に示した方法によってもよい。勿論、ニッケルの濃度や保持時間は適時選択すればよい。

【0069】次に、結晶化した珪素膜をバターニングし、島状の領域104を形成する。この島状の領域104はTFTの活性層を構成する。そして、厚さ200~1500Å、ここでは1000Åの酸化珪素105を形成する。この酸化珪素膜はゲイト絶縁膜としても機能する。(図3(A))

【0070】上記酸化珪素膜105の作製には注意が必要である。ここでは、TEOSを原料とし、酸素とともに基板温度150~600℃、好ましくは300~450℃で、RFプラズマCVD法で分解・堆積した。TEOSと酸素の圧力比は1:1~1:3、また、圧力は0.05~0.5torr、RFパワーは100~250Wとした。あるいはTEOSを原料としてオゾンガスとともに減圧CVD法もしくは常圧CVD法によって、基板温度を350~600℃、好ましくは400~550℃として形成した。成膜後、酸素もしくはオゾンの雰囲気中で400~600℃で30~60分アニールした。

【0071】この状態でKrFエキシマレーザー(波長248nm、パルス幅20nsec)あるいはそれと同等な強光を照射することで、シリコン領域104の結晶化を助長させてもよい。特に、赤外光を用いたRTA(ラビットサーマルアニール)は、ガラス基板を加熱せずに、珪素のみを選択的に加熱することができ、しかも珪素と酸化珪素膜との界面における界面準位を減少させることができるので、絶縁ゲイト型電界効果半導体装置の作製においては有用である。

【0072】その後、厚さ2000Å~1μmのアルミニウム膜を電子ビーム蒸着法によって形成して、これをバターニングし、ゲイト電極106を形成する。アルミニウムにはスカンジウム(Sc)を0.15~0.2重量%ドーピングしておいてもよい。次に基板をpH=7、1~3%の酒石酸のエチレングリコール溶液に浸し、白金を陰極、このアルミニウムのゲイト電極を陽極として、陽極酸化を行う。陽極酸化は、最初一定電流で220Vまで電圧を上げ、その状態で1時間保持して終了させる。本実施例では定電流状態では、電圧の上昇速度は2~5V/分が適当である。このようにして、厚さ1500~3500Å、例えば、2000Åの陽極酸化物109を形成する。(図3(B))

【0073】その後、イオンドーピング法(プラズマドーピング法ともいう)によって、各TFTの島状シリコン膜中に、ゲイト電極部をマスクとして自己整合的に不純物(燐)を注入した。ドーピングガスとしてはフォスフィン(PH<sub>3</sub>)を用いた。ドーピング量は、1~4×10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>とする。

【0074】さらに、図3(C)に示すようにKrFエキシマレーザー(波長248nm、パルス幅20nsec)を照射して、上記不純物領域の導入によって結晶性の劣化した部分の結晶性を改善させる。レーザーのエネルギー密度は150~400mJ/cm<sup>2</sup>、好ましく

は $200\sim250\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。こうして、N型不純物(燐)領域108、109を形成する。これらの領域のシート抵抗は $200\sim800\Omega/\square$ であった。

【0075】この工程において、レーザーを用いるかわりに、フラッシュランプを使用して短時間に $1000\sim1200^\circ\text{C}$ (シリコンモニターの温度)まで上昇させ、試料を加熱する、いわゆるRTA(ラピッド・サーマル・アニール)(RTP、ラビット・サーマル・プロセスともいう)を用いてもよい。

【0076】その後、全面に層間絶縁物110として、TEOSを原料として、これと酸素とのプラズマCVD法、もしくはオゾンとの減圧CVD法あるいは常圧CVD法によって酸化珪素膜を厚さ $3000\text{\AA}$ 形成する。基板温度は $250\sim450^\circ\text{C}$ 、例えば、 $350^\circ\text{C}$ とする。成膜後、表面の平坦性を得るため、この酸化珪素膜を機械的に研磨する。さらに、スパッタ法によってITO被膜を堆積し、これをパターニングして画素電極111とする。(図3(D))

【0077】そして、層間絶縁物110をエッチングして、図1(E)に示すようにTFTのソース/ドレインにコンタクトホールを形成し、クロムもしくは窒化チタンの配線112、113を形成し、配線113は画素電極111に接続させる。

【0078】プラズマ処理を用いてニッケルを導入した結晶性珪素膜は、酸化珪素膜に比較してバッファフッ酸に対する選択性が低いので、上記コンタクトホールの形成工程において、エッチングされてしまうことが多かった。

【0079】しかし、本実施例のように $10\text{ppm}$ の低濃度で水溶液を用いてニッケルを導入した場合には、耐フッ酸性が高いので、上記コンタクトホールの形成が安定して再現性よく行なうことができる。

【0080】最後に、水素中で $300\sim400^\circ\text{C}$ で $0.1\sim2$ 時間アニールして、シリコンの水素化を完了する。このようにして、TFTが完成する。そして、同時に作製した多数のTFTをマトリクス状に配列せしめてアクティブマトリクス型液晶表示装置として完成する。このTFTは、ソース/ドレイン領域108/109とチャンネル形成領域114を有している。また115がN1の電氣的接合部分となる。

【0081】本実施例の構成を採用した場合、活性層中に存在するニッケルの濃度は、 $3\times10^{18}\text{cm}^{-3}$ 程度あるいはそれ以下の、 $1\times10^{16}\text{atoms cm}^{-3}\sim3\times10^{18}\text{atoms cm}^{-3}$ であると考えられる。

【0082】〔実施例6〕本実施例においては、実施例2に示すようにニッケルを選択的に導入し、その部分から横方向(基板に平行な方向)に結晶成長した領域を用いて電子デバイスを形成する例を示す。このような構成を採用した場合、デバイスの活性層領域におけるニッケル濃度をさらに低くすることができ、デバイスの電氣的

安定性や信頼性の上から極めて好ましい構成とすることができる。

【0083】本実施例におけるニッケル元素の導入方法としては、実施例3、実施例4で示す方法によってもよい。

【0084】本実施例は、アクティブマトリクスの画素の制御に用いられるTFTの作製工程に関するものである。図4に本実施例の作製工程を示す。まず、基板201を洗浄し、TEOS(テトラ・エトキシ・シラン)と酸素を原料ガスとしてプラズマCVD法によって厚さ $2000\text{\AA}$ の酸化珪素の下地膜202を形成する。そして、プラズマCVD法によって、厚さ $500\sim1500\text{\AA}$ 、例えば $1000\text{\AA}$ の真性(I型)の非晶質珪素膜203を成膜する。次に連続的に厚さ $500\sim2000\text{\AA}$ 、例えば $1000\text{\AA}$ の酸化珪素膜205をプラズマCVD法によって成膜する。そして、酸化珪素膜205を選択的にエッチングして、非晶質珪素の露出した領域206を形成する。

【0085】そして実施例2に示した方法により結晶化を助長する触媒元素であるニッケル元素を含んだ溶液(ここでは酢酸塩溶液)塗布する。酢酸溶液中におけるニッケルの濃度は $100\text{ppm}$ である。その他、詳細な工程順序や条件は実施例2で示したものと同一である。この工程は、実施例3または実施例4に示した方法によるものであってもよい。

【0086】この後、窒素雰囲気下で $500\sim620^\circ\text{C}$ 、例えば $550^\circ\text{C}$ 、4時間の加熱アニールを行い、珪素膜303の結晶化を行う。結晶化は、ニッケルと珪素膜が接触した領域206を出発点として、矢印で示されるように基板に対して平行な方向に結晶成長が進行する。図においては領域204はニッケルが直接導入されて結晶化した部分、領域203は横方向に結晶化した部分を示す。この203で示される横方向への結晶は、 $25\mu\text{m}$ 程度である。またその結晶成長方向は概略〈111〉軸方向であることが確認されている。(図4(A))

【0087】次に、酸化珪素膜205を除去する。この際、領域206の表面に形成される酸化膜も同時に除去する。そして、珪素膜204をパターニング後、ドライエッチングして、島状の活性層領域208を形成する。この際、図4(A)で206で示された領域は、ニッケルが直接導入された領域であり、ニッケルが高濃度に存在する領域である。また、結晶成長の先端にも、やはりニッケルが高濃度に存在することが確認されている。これらの領域では、その中間の領域に比較してニッケルの濃度が高いことが判明している。したがって、本実施例においては、活性層208において、これらのニッケル濃度の高い領域がチャンネル形成領域と重ならないようにした。

【0088】その後、 $100$ 体積%の水蒸気を含む $10$

気圧、500～600℃の、代表的には550℃の雰囲気中において、1時間放置することによって、活性層（珪素膜）208の表面を酸化させ、酸化珪素膜209を形成する。酸化珪素膜の厚さは1000Åとする。熱酸化によって酸化珪素膜209を形成したのち、基板を、アンモニア雰囲気（1気圧、100%）、400℃に保持させる。そして、この状態で基板に対して、波長0.6～4μm、例えば、0.8～1.4μmにピークをもつ赤外光を30～180秒照射し、酸化珪素膜209に対して窒化処理を施す。なおこの際、雰囲気中に0.1～10%のHClを混入してもよい。

【0089】赤外線的光源としてはハロゲンランプを用いる。赤外光の強度は、モニターの単結晶シリコンウェハー上の温度が900～1200℃の間にあるように調整する。具体的には、シリコンウェハーに埋め込んだ熱電対の温度をモニターして、これを赤外線的光源にフィードバックさせる。本実施例では、昇温は、一定で速度は50～200℃/秒、降温は自然冷却で20～100℃とする。この赤外光照射は、珪素膜を選択的に加熱することになるので、ガラス基板への加熱を最小限に抑えることができる。（図4（B））

【0090】引き続き、スパッタリング法によって、厚さ3000～8000Å、例えば6000Åのアルミニウム（0.01～0.2%のスカンジウムを含む）を成膜する。そして、アルミニウム膜をバターニングして、ゲイト電極210を形成する。（図2（C））

【0091】さらに、このアルミニウムの電極の表面を陽極酸化して、表面に酸化物層211を形成する。この陽極酸化は、酒石酸が1～5%含まれたエチレングリコール溶液中で行う。得られる酸化物層211の厚さは2000Åである。なお、この酸化物211は、後のイオンドーピング工程において、オフセットゲイト領域を形成する厚さとなるので、オフセットゲイト領域の長さを上記陽極酸化工程で決めることができる。（図4（D））

【0092】次に、イオンドーピング法（プラズマドーピング法とも言う）によって、活性層領域（ソース/ドレイン、チャネルを構成する）にゲイト電極部、すなわちゲイト電極210とその周囲の酸化物層211をマスクとして、自己整合的にN導電型を付与する不純物（ここでは燐）を添加する。ドーピングガスとして、フォスフィン（PH<sub>3</sub>）を用い、加速電圧を60～90kV、例えば80kVとする。ドーピング量は $1 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、例えば、 $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ とする。この結果、N型の不純物領域212と213を形成することができる。図からも明らかなように不純物領域とゲイト電極とは距離xだけ離れたオフセット状態となる。このようなオフセット状態は、特にゲイト電極に逆電圧（NチャネルTFTの場合はマイナス）を印加した際のリーク電流（オフ電流ともいう）を低減する上で有効である。

特に、本実施例のようにアクティブマトリクス画素を制御するTFTにおいては良好な画像を得るために画素電極に蓄積された電荷が逃げないようにリーク電流が低いことが望まれるので、オフセットを設けることは有効である。

【0093】その後、レーザー光の照射によってアニールを行った。レーザー光としては、KrFエキシマレーザー（波長248nm、パルス幅20nsec）を用いるが、他のレーザーであってもよい。レーザー光の照射条件は、エネルギー密度が200～400mJ/cm<sup>2</sup>、例えば250mJ/cm<sup>2</sup>とし、一か所につき2～10ショット、例えば2ショット照射した。このレーザー光の照射時に基板を200～450℃程度に加熱することによって、効果を増大せしめてもよい。（図4（E））

【0094】続いて、厚さ6000Åの酸化珪素膜214を層間絶縁物としてプラズマCVD法によって形成する。さらに、スピンコーティング法によって透明なポリイミド膜215を形成し、表面を平坦化する。このようにして形成された平面上にスパッタ法によって厚さ800Åの透明導電性膜（ITO膜）を成膜し、これをバターニングして画素電極216を形成する。

【0095】そして、層間絶縁物214、215にコンタクトホールを形成して、金属材料、例えば、窒化チタンとアルミニウムの多層膜によってTFTの電極・配線217、218を形成する。最後に、1気圧の水素雰囲気中で350℃、30分のアニールを行い、TFTを有するアクティブマトリクスの画素回路を完成する。（図4（F））

【0096】〔実施例7〕図5に本実施例の作製工程の断面図を示す。まず、基板（コーニング7059）501上にスパッタリング法によって厚さ2000Åの酸化珪素の下地膜102を形成した。基板は、下地膜の成膜の前もしくは後に、歪み温度よりも高い温度でアニールをおこなった後、0.1～1.0℃/分で歪み温度以下まで徐冷すると、その後の温度上昇を伴う工程（本発明の熱酸化工程およびその後の熱アニール工程を含む）での基板の収縮が少なく、マスク合わせが用意となる。コーニング7059基板では、620～660℃で1～4時間アニールした後、0.03～1.0℃/分、好ましくは、0.1～0.3℃/分で徐冷し、400～500℃まで温度が低下した段階で取り出すとよい。

【0097】次に、プラズマCVD法によって、厚さ500～1500Å、例えば1000Åの真性（I型）の非晶質珪素膜を成膜した。そして、実施例1で示した方法により非晶質珪素膜の結晶化を行なった。そして窒素雰囲気（大気圧）、600℃、48時間アニールして結晶化させ、珪素膜を10～1000μm角の大きさにバターニングして、島状の珪素膜（TFTの活性層）503を形成した。（図5（A））

【0098】その後、70～90%の水蒸気を含む1気圧、500～750℃、代表的には600℃の酸素雰囲気の水素/酸素=1.5～1.9の比率でパイロジェニック反応法を用いて形成した。かかる雰囲気において、3～5時間放置することによって、珪素膜表面を酸化させ、厚さ500～1500Å、例えば1000Åの酸化珪素膜504を形成した。注目すべき点、かかる酸化により、初期の珪素膜は、その表面が50Å以上減少し、結果として、珪素膜の最表面部分の汚染が、珪素-酸化珪素界面には及ばないようになった。すなわち、清浄な珪素-酸化珪素界面が得られたことである。酸化珪素膜の厚さは酸化される珪素膜の2倍であるので、1000Åの厚さの珪素膜を酸化して、厚さ1000Åの酸化珪素膜を得た場合には、残った珪素膜の厚さは500Åということになる。

【0099】一般に酸化珪素膜（ゲイト絶縁膜）と活性層は薄ければ薄いほど移動度の向上、オフ電流の減少という良好な特性が得られる。一方、初期の非晶質珪素膜の結晶化はその膜厚が大きいほど結晶化させやすい。したがって、従来は、活性層の厚さに関して、特性とプロセスの面で矛盾が存在していた。本発明はこの矛盾を初めて解決したものであり、すなわち、結晶化前には非晶質珪素膜を厚く形成し、良好な結晶性珪素膜を得る。そして、次にはこの珪素膜を酸化することによって珪素膜を薄くし、TFTとしての特性を向上させるものである。さらに、この熱酸化においては、再結合中心の存在しやすい非晶質成分、結晶粒界が酸化されやすく、結果的に活性層中の再結合中心を減少させるという特徴も有する。このため製品の歩留りが高まる。

【0100】熱酸化によって酸化珪素膜504を形成したのち、基板を一酸化二窒素雰囲気（1気圧、100%）、600℃で2時間アニールした。（図5（B））引き続いて、減圧CVD法によって、厚さ3000～8000Å、例えば6000Åの多結晶珪素（0.01～0.2%の磷を含む）を成膜した。そして、珪素膜をパターンニングして、ゲイト電極505を形成した。さらに、この珪素膜をマスクとして自己整合的に、イオンドーピング法（プラズマドーピング法とも言う）によって、活性層領域（ソース/ドレイン、チャンネルを構成する）にN導電型を付与する不純物（ここでは磷）を添加した。ドーピングガスとして、フォスフィン（ $\text{PH}_3$ ）を用い、加速電圧を60～90kV、例えば80kVとした。ドーズ量は $1 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、例えば、 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ とした。この結果、N型の不純物領域506と507が形成された。

【0101】その後、レーザー光の照射によってアニールを行った。レーザー光としては、KrFエキシマレーザー（波長248nm、パルス幅20nsec）を用いたが、他のレーザーであってもよい。レーザー光の照射条件は、エネルギー密度が200～400mJ/cm<sup>2</sup>、

例えば250mJ/cm<sup>2</sup>とし、一か所につき2～10ショット、例えば2ショット照射した。このレーザー光の照射時に基板を200～450℃程度に加熱することによって、効果を増大せしめてもよい。（図5（C））

【0102】また、この工程は、近赤外光によるランブアニールによる方法でもよい。近赤外線は非晶質珪素よりも結晶化した珪素へは吸収されやすく、1000℃以上の熱アニールにも匹敵する効果的なアニールを行うことができる。その反面、ガラス基板（遠赤外光はガラス基板に吸収されるが、可視・近赤外光（波長0.5～4μm）は吸収されにくい）へは吸収されにくいので、ガラス基板を高温に加熱することがなく、また短時間の処理ですむので、ガラス基板の縮みが問題となる工程においては最適な方法であるといえる。

【0103】続いて、厚さ6000Åの酸化珪素膜508を層間絶縁物としてプラズマCVD法によって形成した。この層間絶縁物としてはポリイミドを利用してもよい。さらにコンタクトホールを形成して、金属材料、例えば、窒化チタンとアルミニウムの多層膜によってTFTの電極・配線509、510を形成した。最後に、1気圧の水素雰囲気中350℃、30分のアニールを行い、TFTを完成した。（図5（D））

【0104】上記に示す方法で得られたTFTの移動度は $110 \sim 150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、S値は0.2～0.5V/桁であった。また、同様な方法によってソース/ドレインにホウ素をドーピングしたPチャネル型TFTも作製したところ、移動度は $90 \sim 120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、S値は0.4～0.6V/桁であり、公知のPVD法やCVD法によってゲイト絶縁膜を形成した場合に比較して、移動度は2割以上高く、S値は20%以上も減少した。また、信頼性の面からも、本実施例で作製されたTFTは1000℃の高温熱酸化によって作製されたTFTにひけをとらない良好な結果を示した。

【0105】〔実施例8〕本実施例はアクティブマトリクス型の液晶表示装置に本発明を利用する場合の例を示す。図6のアクティブマトリクス型の液晶表示装置の一方の基板の概要を示した上面図を示す。

【0106】図において、61はガラス基板であり、62はマトリクス状に構成された画素領域であり、画素領域には数百×数百の画素が形成されている。この画素の一つ一つにはスイッチング素子としてTFTが配置されている。この画素領域のTFTを駆動するためのドライバーTFTが配置されているのが周辺ドライバー領域62である。画素領域63とドライバー領域62とは同一基板61上に一体かされて形成されている。

【0107】ドライバー領域62に配置されるTFTは大電流を流す必要があり、高い移動度が必要とされる。また、画素領域63に配置されるTFTは画素電極の電荷を保持率を固める必要があるため、オフ電流（リーク電流）が少ない特性が必要とされる。例えば、画素領域

63に配置されるTF Tは、実施例5に示すTF Tを用いることができる。

【0108】〔実施例9〕本実施例は、実施例1に示す作製方法において、酢酸ニッケル水溶液を塗布する工程の前に、酸化珪素膜表面にラビング処理をおこなうことによって、該酸化珪素膜表面に微細な擦り傷を形成し、ある一定の方向、幅、間隔をもたせて非晶質珪素膜にニッケルを導入する例である。

【0109】まず、基板（コーニング7059）上に下地膜としてスパッタリング法によって酸化珪素膜を2000Å形成した。そして、非晶質珪素膜をプラズマCVD法によって300～800Å、例えば、500Åに成膜した。そして、汚れおよび自然酸化膜を取り除くためにフッ酸処理をおこない、その後、酸素雰囲気中においてUV光の照射をおこない、10～100Åの酸化珪素膜を形成した。このとき、過酸化水素による処理や熱酸化によって酸化珪素膜を形成してもかまわない。

【0110】酸化珪素膜形成後、酸化珪素膜表面にラビング処理をおこない、図7（A）のように微細な擦り傷を膜表面に形成した。このラビング処理は、ダイヤモンドペーストを用いておこなったが、綿布、ラバー等においても可能である。ここで、擦り傷が一定の方向、幅、間隔となることが好ましい。

【0111】以上のように膜表面に擦り傷による凹凸を形成した後、実施例1と同様にスピンコーティング法によって酢酸ニッケルの膜を形成した。このとき、先の工程で形成した擦り傷の凹部分に、酢酸ニッケル水溶液が一緒にしみ込んでいる。

【0112】その後、実施例1と同様に加熱炉において、酸素雰囲気中で550℃、4時間の加熱処理をおこなった。この結果、結晶性を有する珪素膜（結晶性珪素膜）を得ることができた。本実施例においては、酸化珪素膜にラビング処理を施すことによって、非晶質珪素膜に対して、一定の方向、幅、間隔を持たせてニッケルを導入したため、図7（B）の如く、この結晶性珪素膜は、結晶粒界の方向、大きさがある程度そろったものが得られた。すなわち、長方形もしくは楕円形のように、一方向に長い結晶粒が多く得られた。図7（B）においては、結晶の形状が楕円形であるように書かれているが、それ以外の形状の結晶も同時に得られた。結晶粒の長手方向は概略、ラビングの方向であった。

【0113】凹凸の幅、間隔はラビングの時間、ダイヤモンドペーストの密度等を変化させて最適となるようにすればよい。ただし、顕微鏡観察では明確に幅や間隔を測定できないので、得られる結晶性珪素膜の結晶粒の大きさや非晶質珪素残りの密度等が最適になるように条件を決定した。本実施例では、非晶質珪素の残り（未結晶化領域）の大きさ（長径）が1μm以下、好ましくは、0.3μm以下となるようにした。

【0114】実施例1のようにラビング処理を施さずに

酢酸ニッケルを塗布し、結晶化をおこなった場合においては、ニッケルのしみ込みが様でなく、結晶化が様におこなわれず、1～10μm程度の大きさの円形の未結晶化領域が見られた。しかし、本実施例においては、このような未結晶化領域の個数は格段に少なくなり、また、その大きさも小さくできた。

【0115】〔実施例10〕本実施例は、実施例9で作製した結晶性珪素膜を用いて画素TF Tを作製した例である。図8に本実施例の作製工程を示す。まず、基板801（コーニング7059、10cm角）上に、下地膜として酸化珪素膜802をプラズマCVD法によって3000Åに成膜した。そして、プラズマCVD法によって非晶質珪素膜を300～1000Å、例えば、500Åに成膜した。

【0116】その後、実施例9と同様に、非晶質珪素膜状に酸化珪素膜を形成し、ラビング処理を施し、スピンコーティング法によって酢酸ニッケル膜を形成した。そして、酸素雰囲気中において、550℃、4時間の加熱処理を施し、結晶化せしめた。結晶は一方向に長いものが多かった。

【0117】その後、更に結晶性を向上させるためにレーザー光を照射した。このとき、KrFエキシマレーザー光（波長248nm）を200～350mJ/cm<sup>2</sup>で照射することによって、さらに、良好な結晶性珪素膜803が得られた。また、この結果、僅かに存在していた未結晶化領域は完全に結晶化された。（図8（A））

【0118】つぎに、この様にして得られた結晶性珪素膜803をパターンニングして、島状の領域804（島状珪素膜）を形成した。この島状の領域を形成する際、図9（A）、（B）の様に結晶粒界に対して、垂直方向と平行方向の二通りとることができる。

【0119】このとき、TF Tを流れる電流は粒界を横切る際、粒界の抵抗が大きい。また、粒界にそっては電流が流れやすい。このため、チャネル領域に含まれる粒界の数およびその方向によって、TF Tのリーク電流（ゲイト電極に逆バイアス電圧を印加した状態でのドレイン電流。例えば、Nチャネル型TF Tの場合には、ゲイト電極に負の電圧を印加した状態でのドレイン電圧）は大きな影響を受ける。特に、複数のTF Tが存在する場合、各TF Tのチャネル内に存在する結晶（粒界）数や方向が大きくばらつくと、リーク電流のバラツキの原因となる。

【0120】これは、結晶粒の大きさがチャネルの大きさと同程度、もしくはそれ以下となった場合に大きな問題となる。チャネルが結晶粒に比べて十分に大きな場合には、このようなバラツキは平均化されてしまい、現象として観測されない。例えば、チャネル内に粒界が1つ存在するかしないか、という状況では、粒界が存在しない場合には単結晶のTF Tと同じ特性が期待できる。一方、粒界がドレイン電流に平行に存在する場合には、リ

ーク電流が大きくなる。逆に、粒界がドレイン電流に直交に存在する場合には、リーク電流が小さくなる。

【0121】本実施例では、結晶はラビング方向に長細く成長するので、ドレイン電流が流れる方向をその方向に対して、平行にとった場合(図9(A))には、チャネル領域内に存在する粒界(結晶)の数が平均化されにくく、リーク電流がばらつきやすい。しかも、概して、ドレイン電流の方向が粒界の方向であるので、リーク電流が大きい。一方、図9(B)のように垂直にとった場合、本発明においては、結晶粒901の幅がほぼ一定であるため、チャネル領域902内に存在する粒界903の数がほぼ等しく、安定した $I_{off}$ が期待できる。故に、図9(B)のように島状珪素膜804はドレイン電流が流れる方向が粒界方向に対して垂直となる方向(すなわち、ラビング方向に概略垂直)に形成するとよい。この島状珪素膜804はTFETの活性層を形成する。

【0122】本実施例では、上記以外にも、ラビング処理を施すことによる結晶粒の平均化による降下もあった。例えば、結晶粒の大きさが大きく変動すると、チャネルに存在する結晶の数に大きな変動が生じるので、特にリーク電流のバラツキの原因となった。実施例1の場合には、ニッケルの拡散が不均一であったので結晶粒の大きさはまちまちとなることがあり、また、 $10\mu\text{m}$ 以上の大きな未結晶化領域はレーザー照射によって結晶化しても結晶性が著しく劣った。

【0123】しかしながら、本実施例のようにラビング処理をおこなうと結晶の大きさは比較的、揃ったものとなり、また、未結晶化領域はレーザー照射によって結晶化される際に、近傍の結晶の影響を強く受けてエピタキシャル的な成長をおこなうため、良好な結晶性を示した。このようにラビング処理を施すことによる効果が見られた。つぎに、ゲイト絶縁膜805として、膜厚 $200\sim1500\text{\AA}$ 、例えば、 $1000\text{\AA}$ の酸化珪素膜をプラズマCVD法によって形成した。

【0124】その後、厚さ $1000\text{\AA}\sim3\mu\text{m}$ 、例えば、 $5000\text{\AA}$ のアルミニウム(1wt%のSi、もしくは0.1~0.3wt%のScを含む)膜をスパッタリング法によって成膜して、これをパターニングして、ゲイト電極806を形成した。つぎに基板を $\text{pH}\approx 7$ 、1~3%の酒石酸のエチレングリコール溶液に浸し、白金を陰極、アルミニウムのゲイト電極806を陽極として、陽極酸化をおこなった。陽極酸化は、最初一定電流で $220\text{V}$ まで電圧を上げ、その状態で1時間保持して終了させた。このようにして、厚さ $1500\sim3500\text{\AA}$ 、例えば、 $2000\text{\AA}$ の陽極酸化物807を形成した。(図8(B))

【0125】その後、イオンドーピング法によって、島状珪素膜804に、ゲイト電極806をマスクとして自己整合的に不純物を注入した。ここでは、ジボラン( $\text{B}_2\text{H}_6$ )をドーピングガスとして硼素を注入して、P型

不純物領域808を形成した。この場合、硼素のドーピング量は $4\sim10\times10^{15}\text{cm}^{-2}$ 、加速電圧を $65\text{kV}$ とした。(図8(C))

【0126】さらに、KrFエキシマレーザー(波長 $248\text{nm}$ 、パルス幅 $20\text{ns}$ )を照射して、ドーピングされた不純物領域808の活性化をおこなった。レーザーのエネルギー密度は $200\sim400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $250\sim300\text{mJ}/\text{cm}^2$ が適当であった。つぎに、層間絶縁膜809として、プラズマCVD法によって酸化珪素膜を厚さ $3000\text{\AA}$ に成膜した。

【0127】そして、層間絶縁膜809、ゲイト絶縁膜805のエッチングをおこない、ソースにコンタクトホールを形成した。その後、アルミニウム膜をスパッタリング法によって形成し、パターニングしてソース電極810を形成した。(図8(D))

【0128】最後に、パッシベーション膜811として厚さ $2000\sim6000\text{\AA}$ 、例えば、 $3000\text{\AA}$ の窒化珪素膜をプラズマCVD法によって形成し、これと層間絶縁膜809、ゲイト絶縁膜805をエッチングして、ドレインに対してコンタクトホールを形成した。そして、インディウム錫酸化物膜(ITO膜)を形成し、これをエッチングして、画素電極812を形成した。(図8(E))

以上のようにして、画素TFETが形成された。

#### 【0129】

【効果】触媒元素を導入して低温で短時間で結晶化させた結晶性珪素膜を用いて、半導体装置を作製することで、生産性が高く、特性のよいデバイスを得ることができ。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例の工程を示す

【図2】 実施例の工程を示す。

【図3】 溶液中のニッケル濃度と横方向への結晶成長距離との関係を示す。

【図4】 実施例の作製工程を示す。

【図5】 実施例の作製工程を示す。

【図6】 実施例の構成を示す。

【図7】 実施例の結晶成長について示す。

【図8】 実施例の作製工程を示す。

【図9】 実施例のTFETの活性層の配置を示す。

#### 【符号の説明】

11・・・ガラス基板

12・・・非晶質珪素膜

13・・・酸化珪素膜

14・・・ニッケルを含有した酢酸溶液膜

15・・・ズビナー

21・・・マスク用酸化珪素膜

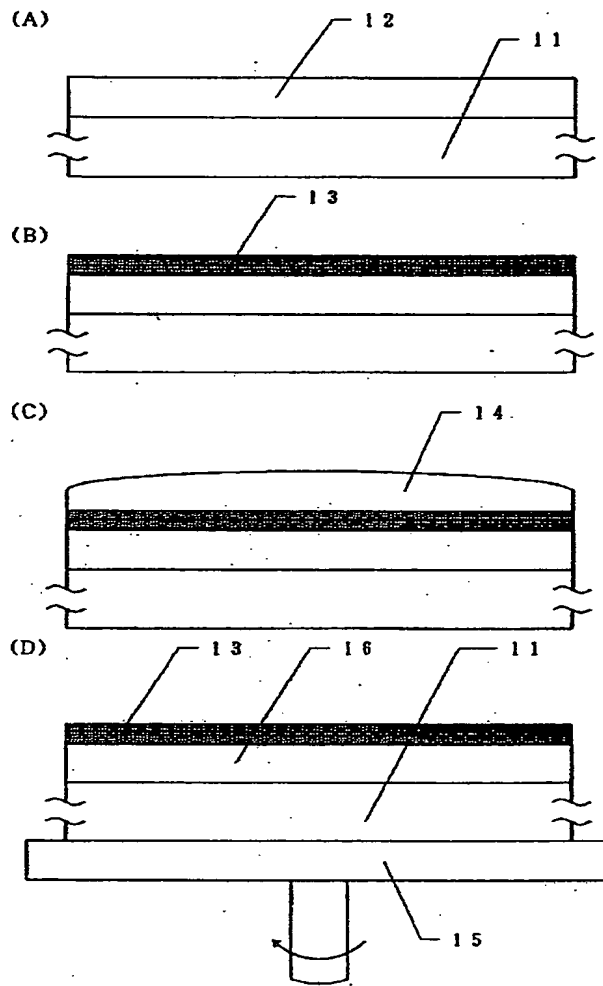
20・・・酸化珪素膜

11・・・ガラス基板

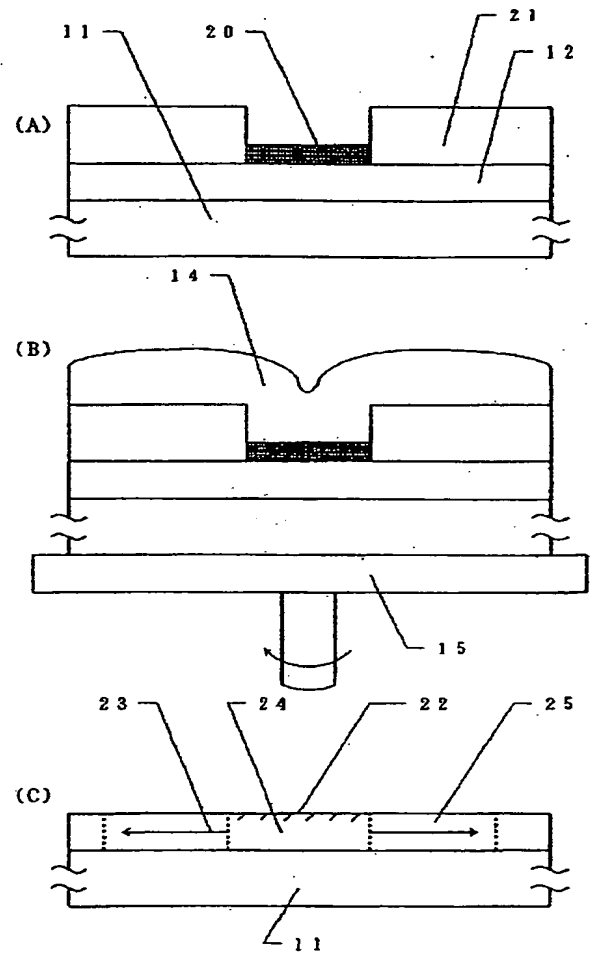
104・・・活性層  
 105・・・酸化珪素膜  
 106・・・ゲイト電極  
 109・・・酸化物層  
 108・・・ソース／ドレイン領域

109・・・ドレイン／ソース領域  
 110・・・層間絶縁膜（酸化珪素膜）  
 111・・・画素電極（ITO）  
 112・・・電極  
 113・・・電極

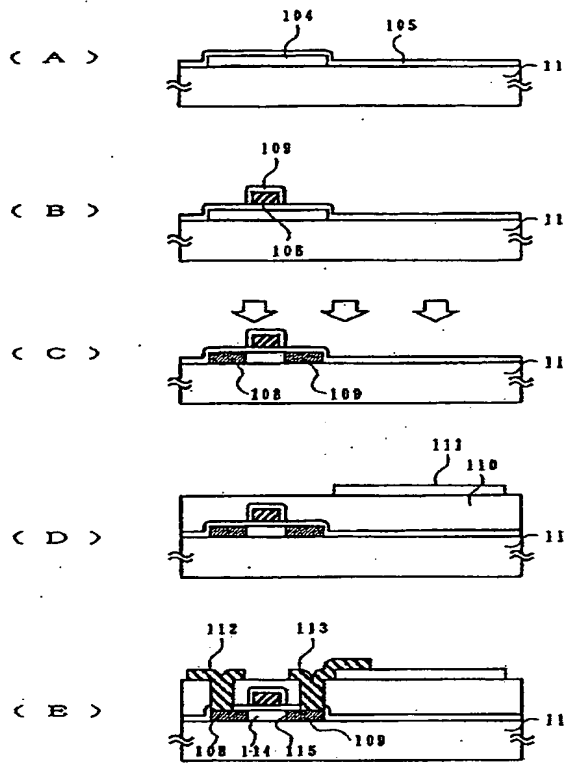
【図1】



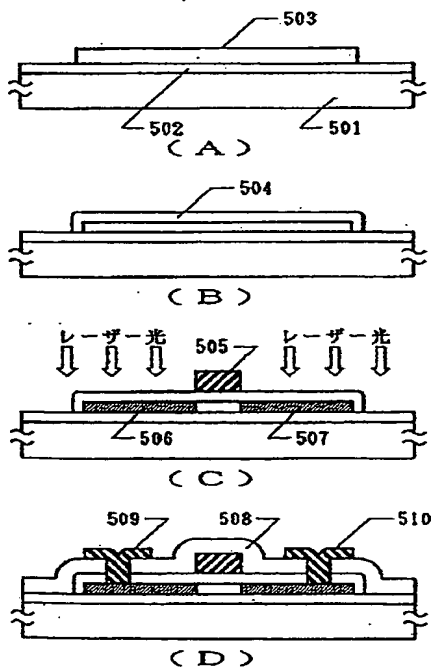
【図2】



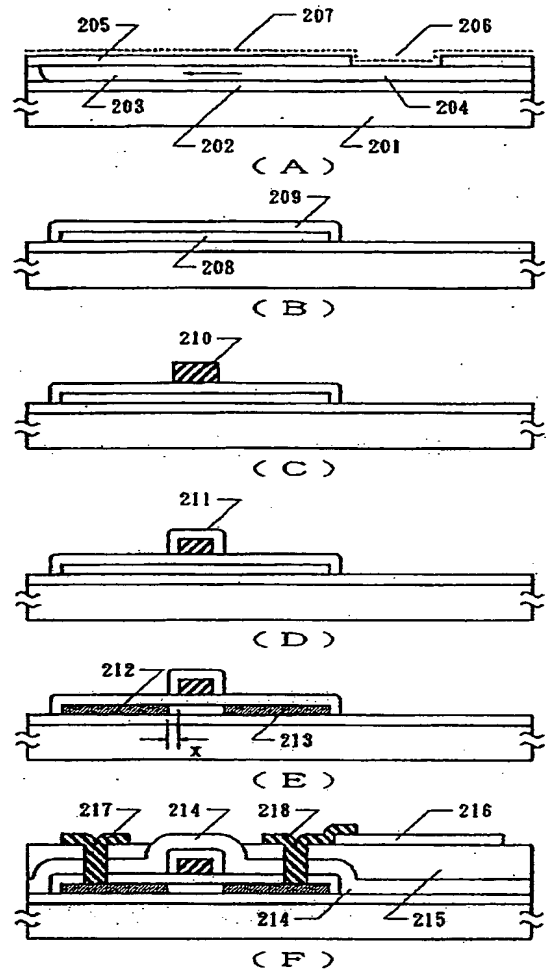
【図3】



【図5】

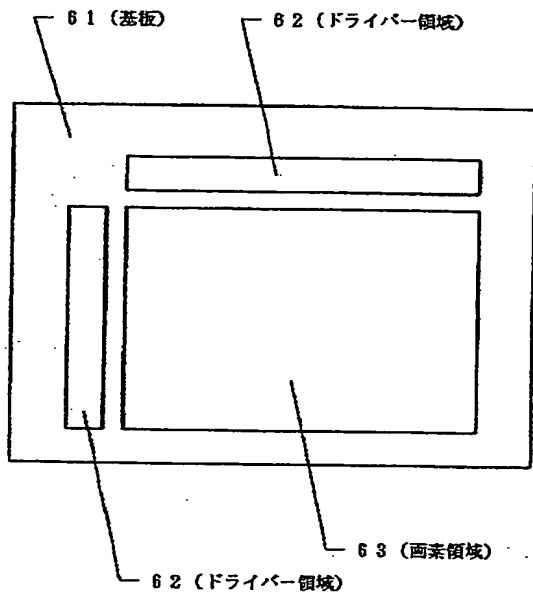


【図4】

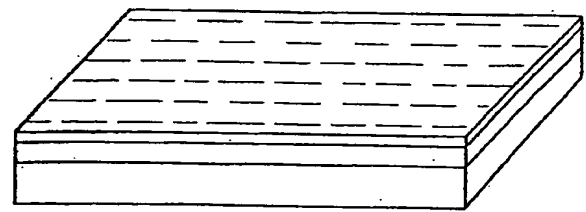




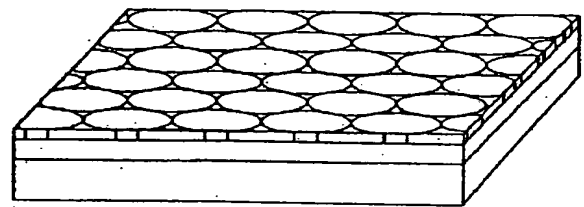
【図6】



【図7】

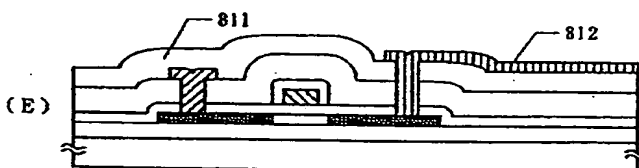
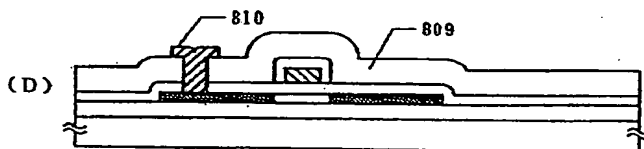
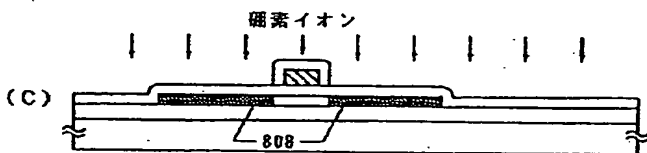
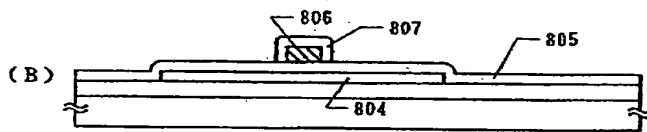
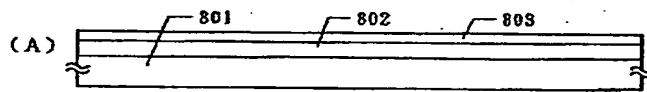


(A)

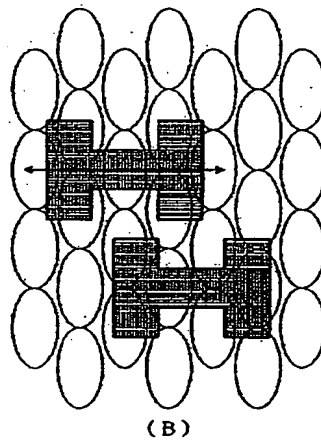
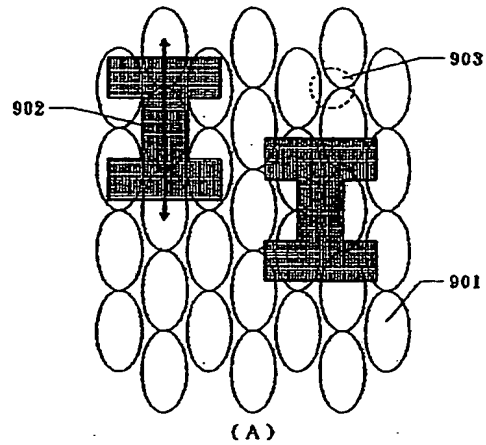


(B)

【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 0 1 L 21/26

21/268

27/12

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z

R

(72) 発明者 張 宏勇

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

導体エネルギー研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**